BOLL. ACC. GIOENIA SCI. NAT.	Vol. 33	n. 357	pp. 363 - 375	Catania 2000	ISSN 0393 - 7143

Identificazione di manufatti in rame arsenicale in reperti dell'età del bronzo antico

[1]LAURA MANISCALCO, [2,3]AGATINO MUSUMARRA
[4]LIGHEA PAPPALARDO

[1]Soprintendenza ai BB.CC.AA Via L. Sturzo 11, Catania
[2]Dipartimento di Metodologie Fisiche e Chimiche per L'Ingegneria Università di Catania
[3] Landis - Laboratorio Nazionale del Sud - INFN Via S. Sofia 44, Catania
[4] Istituto di Scienze della Terra dell'Università di Catania Corso Italia 55, Catania

RIASSUNTO

Vengono presentati i risultati dell'analisi XRF condotta dai laboratori LANDIS su alcuni manufatti metallici siciliani databili all'età del bronzo antico. Sono stati analizzati in maniera non distruttiva sei campioni (5 pugnali ed un ascia) e dallo studio degli spettri si è potuto dimostrare che alcuni dei manufatti in esame sono costituiti da rame con percentuali elevate di Arsenico e Antimonio. Le indagini permettono di intravedere una netta distinzione tra asce in rame puro, o con percentuali minime di arsenico, e pugnali in rame arsenicale. Questo dimostra la volontà di utilizzare diversi materiali per diverse categorie di oggetti, scelta che riflette una differenza tra gli oggetti utilitari (asce) e gli oggetti di prestigio (pugnali) .

Parole chiave: XRF, Analisi non distruttiva, metallurgia, rame arsenicale

SUMMARY

Identification of arsenic-copper artefacts in samples of the early Bronze Age

We present the results of an XRF analysis, conducted by the LANDIS laboratories, on Sicilian metallic artefacts datable to the early Bronze Age. Six copper samples (5 daggers and one axe) have been non-destructively analyzed and the spectra show, for some of them, a high percentage of arsenic and antimony. A difference between pure copper axe and arsenic copper dagger can be inferred, demonstrating the intention of the workers to use different metals for different classes of objects.

Key words: XRF, non-destructive analysis, metallurgy, arsenic copper

INTRODUZIONE

Strumenti o comunque oggetti in metallo non sono comuni in Sicilia almeno fino all'età del medio bronzo, come è anche dimostrato fino a tutta l'età del bronzo antico dalla presenza di una ricca e abbondante industria litica in tecnica campignana che anzi, durante la facies castellucciana, appare al massimo del suo sviluppo. A differenza della penisola italiana, solo con il bronzo medio nell'Isola appaiono i primi ripostigli di metallo (Albanese, 1993).

La scarsa presenza di manufatti in metallo è stata solitamente attribuita all'assenza in Sicilia di risorse minerarie, anche se la Sicilia e le Isole Eolie si trovano durante l'età del Bronzo antico coinvolte in una o più rotte commerciali che collegavano in vario modo il Mediterraneo centrale a quello orientale e sviluppatesi soprattutto proprio per la necessità di approvvigionamento del metallo. Tuttavia il riconoscimento di un'area mineraria nei Peloritani (Giardino 1995) e insieme il rinvenimento negli ultimi anni in contesti del bronzo antico della Sicilia orientale di alcuni oggetti metallici e di un, sia pur limitato, numero di matrici di fusione, suggeriscono un riesame dello sviluppo della metallurgia in Sicilia. In quest'ottica le analisi non distruttive effettuate dal LANDIS di Catania su alcuni manufatti databili all'età del bronzo antico hanno portato un contributo fondamentale alla problematica dello sviluppo della metallurgia permettendo di conoscere la composizione di alcuni metalli che vengono di seguito riportati.

LA TECNICA DI ANALISI NON DISTRUTTIVA XRF

Lo spettrometro XRF portatile realizzato dal laboratorio LANDIS dei LNS dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare permette l'individuazione di elementi, anche in traccia, caratterizzanti vari tipi di manufatti, nel nostro caso metallici. Il suo funzionamento si basa sulla eccitazione di fluorescenza X indotta da raggi X prodotti da sorgenti radioattive (R. Cesareo 1988). L'apparato per analisi XRF (G. Pappalardo 1994 p. 329; G. Pappalardo 1995 p.667) è costituito da:

- Sorgenti di raggi X di ^{55}Fe, ^{109}Cd, ^{241}Am disposte in geometria anulare
- Un rivelatore di raggi X del tipo Si(Li)

- Un sistema elettronico portatile per l'alimentazione del rivelatore, la conversione analogico digitale e l'analisi degli spettri di fluorescenza X.

In condizioni operative il rivelatore Si (Li) è raffreddato alla temperatura dell'azoto liquido e l'autonomia di tutto il sistema è di circa 8 ore. Lo spettrometro, non necessitando durante il suo funzionamento di alcuna presa di corrente esterna, consente di raggiungere siti di misura particolarmente difficili.

Utilizzando la tecnica non distruttiva XRF il campione rimane inalterato, poiché nessuna parte viene toccata, prelevata o trattata per la misura. Questo risulta in un enorme vantaggio nell'analisi di manufatti "unici" come i pugnali oggetto della presente analisi. Su questo tipo di reperti lo strumento non è in grado di effettuare analisi quantitative a causa della forte corrosione ed alterazione degli strati superficiali del metallo, tuttavia è possibile stimare grossolanamente la percentuale degli elementi maggiori presenti.

ANALISI DEI MANUFATTI

I campioni qui descritti sono sei, di seguito vengono riportate le schede relative a ciascun pezzo con l'analisi qualitativa relativa alla quantità di As o Sb presente nei manufatti. Dallo studio degli spettri di fluorescenza X si è potuto inequivocabilmente dimostrare che alcuni dei manufatti in esame sono costituiti da rame con percentuali elevate di Arsenico e Antimonio.

Campione 1

Inventario n. 4341.

Provenienza: località Costa di S. Febronia, Palagonia (Catania), dall'interno della tomba 5N.

Descrizione: lama triangolare a sezione ovoidale ottenuta a fusione, con bordi laterali lievemente convessi, punta arrotondata, tallone concavo e otto fori con cinque chiodi a sezione cilindrica tre più grandi, ribattuti, e due più piccoli. Patina bruno-verdastra. Lunghezza cm 9,40; larghezza cm 5; spessore mm 2/3; peso gr 35 (fig. 1a).

Analisi: Si rileva As ed in misura minore Ag, Sb, Pb e Fe (XRF ^{109}Cd-^{241}Am). La presenza di alterazioni superficiali rende impossibile una determinazione accurata delle concentrazioni; tuttavia dal confronto con
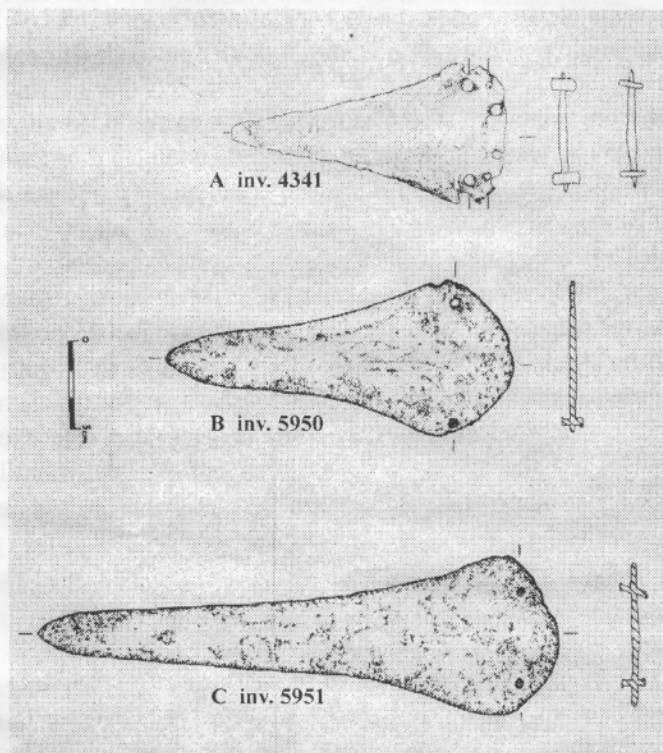
Fig. 1. Campioni 1-3 provenienti da località Costa di S. Febronia.
Fig. 1. Samples 1-3 from C. of S. Febronia.
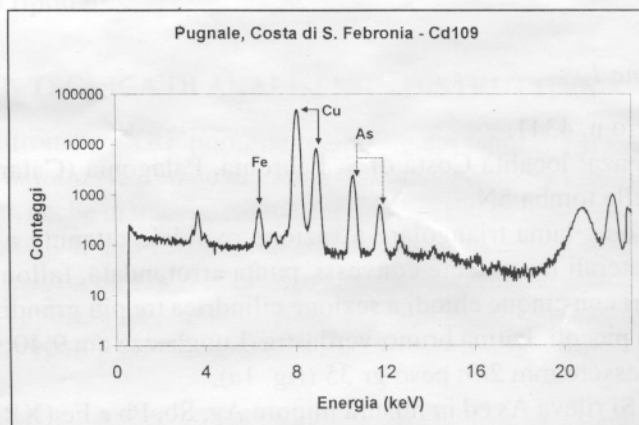
Fig 2. Spettro XRF con sorgente ^{109}Cd. Inventario n.4341, pugnale I C. di S. Febronia.
Fig 2. XRF spectrum with ^{109}Cd source. Reference n.4341, dagger I from C. of St. Febronia.

campioni standard è stato possibile stimare il contenuto di As in concentrazione piuttosto elevata (5-10 %).

Campione 2

Inventario n. 5950.

Provenienza: località Costa di S. Febronia, probabilmente dall'interno della tomba 1S.

Descrizione: lama triangolare a sezione piatta con i margini leggermente concavi, punta acuminata, base della lama ogivale con due fori per l'immanicatura in uno dei quali è conservato un chiodo. Lunghezza cm 12; larghezza cm 5,6; spessorre mm 2,5; peso gr 50,5 (fig. 1b).

Analisi: Superficie ripulita. Calcio presente in piccole quantità, nessuna evidenza di As, presenza accentuata di Sb e Ag. Pb e Fe presenti in tracce. Assenza di Sn.
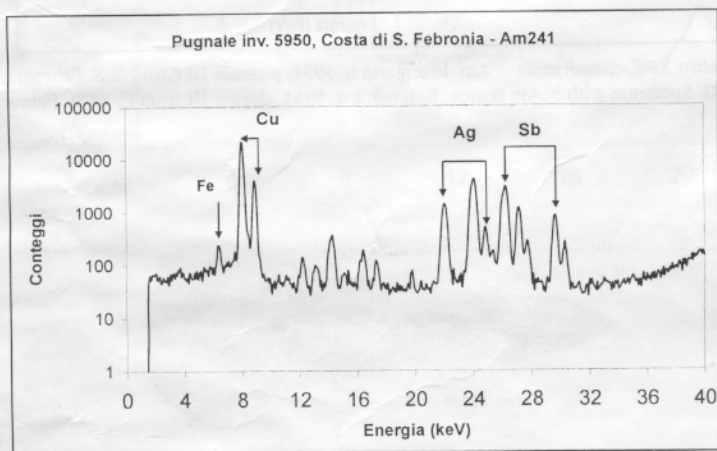
Fig. 3. Spettro XRF con sorgente ^{241}Am. Inventario n. 5950, pugnale II Costa di S. Febronia.
Fig. 3. XRF spectrum with ^{241}Am source. Reference n. 5950, dagger II from C. of St. Febronia.

Campione 3

Inventario n. 5951.

Provenienza: località Costa di S. Febronia, probabilmente dall'interno della tomba 1S

Descrizione: lama triangolare allungata a sezione piatta con i margini leggermente concavi, base semicircolare con due fori per l'immanicatura che conservano i due chiodi.

Lunghezza cm 18,3; larghezza cm 5,6; spessore mm 2,5; peso gr 75 (fig. 1c).

Analisi: Superficie ripulita. Calcio presente in piccole quantità, nessuna evidenza di As, presenza di quantità elevate di Sb. Presenza di Ag. Pb e Fe presenti in tracce. Assenza di Sn.
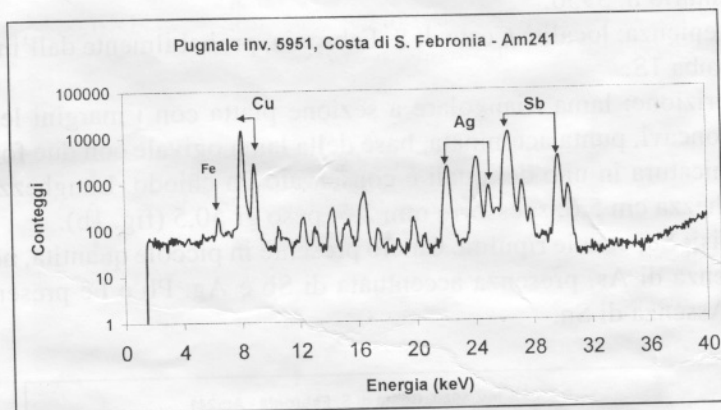
Fig. 4. Spettro XRF con sorgente ^{241}Am. Inventario n. 5951, pugnale III Costa di S. Febronia.
Fig. 4. XRF Spectrum with ^{241}Am source. Reference n. 5951, dagger III from C. of St. Febronia.
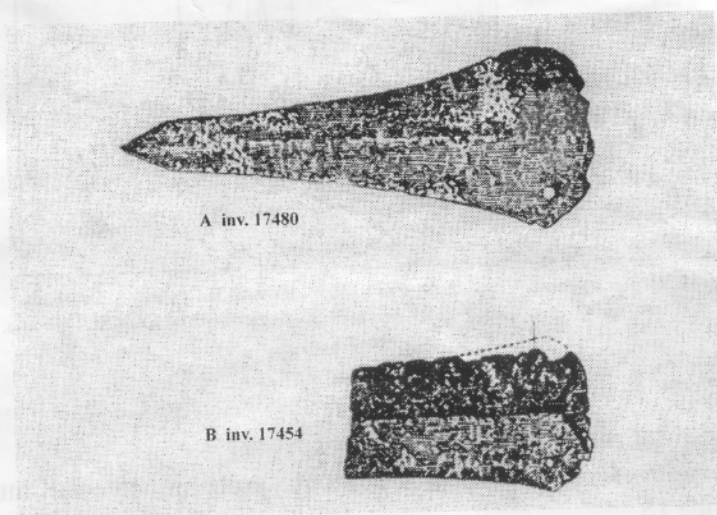
Fig. 5. Campioni 4 e 5 provenienti da Monte Racello.
Fig. 5. Samples 4 and 5 from Monte Racello.

Campione 4

Inventario n. 17480 (Museo P. Orsi)
Provenienza: dall'interno della Tomba n. 5 di Monte Racello
Descrizione: vedi figura 5a
Analisi: superficie molto alterata come risulta anche dalla elevata presenza di Ca. Non risulta la presenza di As.

Fig. 6. Spettro XRF con sorgente ^{109}Cd. Inventario n. 17480, pugnale di Monte Racello.
Fig. 6. XRF spectrum with ^{109}Cd source. Reference n. 17480, dagger of Monte Racello.

Campione 5

Inventario n. 17454 (Museo P. Orsi)
Provenienza: dall'interno della tomba n.4 di Monte Racello
Descrizione: frammento, vedi figura 5b
Analisi: Superficie molto alterata, come risulta anche dalla elevata presenza di Ca. Si rileva As e in misura minore Pb e Fe. La presenza di alterazioni superficiali rende impossibile la determinazione accurata delle concentrazioni. Tuttavia dal confronto con i campioni standard è stato possibile stimare il contenuto di As in concentrazione piuttosto elevata (5-10 %).

Campione 4

Inventario n. 17480 (Museo P. Orsi)
Provenienza: dall'interno della Tomba n. 5 di Monte Racello
Descrizione: vedi figura 5a
Analisi: superficie molto alterata come risulta anche dalla elevata presenza di Ca. Non risulta la presenza di As.

Fig. 6. Spettro XRF con sorgente ^{109}Cd. Inventario n. 17480, pugnale di Monte Racello.
Fig. 6. XRF spectrum with ^{109}Cd source. Reference n. 17480, dagger of Monte Racello.

Campione 5

Inventario n. 17454 (Museo P. Orsi)
Provenienza: dall'interno della tomba n.4 di Monte Racello
Descrizione: frammento, vedi figura 5b
Analisi: Superficie molto alterata, come risulta anche dalla elevata presenza di Ca. Si rileva As e in misura minore Pb e Fe. La presenza di alterazioni superficiali rende impossibile la determinazione accurata delle concentrazioni. Tuttavia dal confronto con i campioni standard è stato possibile stimare il contenuto di As in concentrazione piuttosto elevata (5-10 %).

Fig. 7. Spettro XRF con sorgente [109]Cd. Inventario n. 17454, frammento di pugnale di Monte Racello.
Fig. 7. XRF spectrum with [109]Cd source. Reference n.17454, fragment of a dagger from Monte Racello.
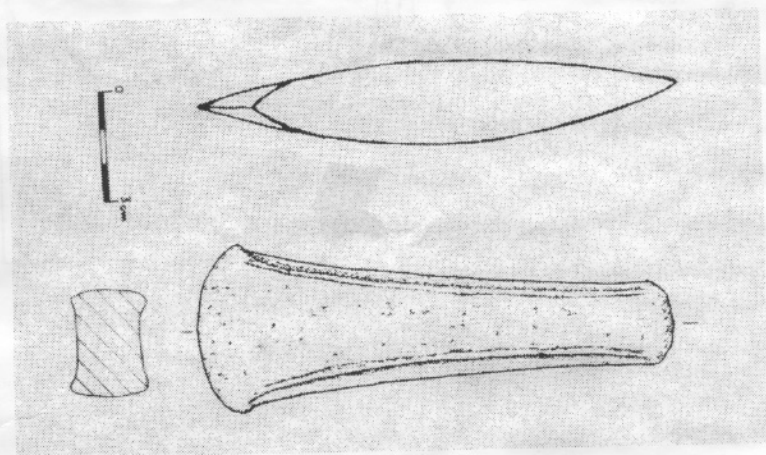
Fig. 8. Inv. 4374. Campione 6 proveniente da Grotta Maccarrone (Adrano).
Fig. 8. Ref. 4374. Sample 6 from Grotta Maccarrone (Adrano).

Campione 6

Inventario n. 4374

Provenienza: dall'interno della tomba a pozzetto n. 1 della Grotta Maccarrone di Adrano.

Descrizione: ascia a margini rialzati, con corpo allungato, taglio espanso e tallone semicircolare.

Lunghezza cm.13,5; larghezza cm 4,5; spessore mm 20; peso gr 305 (fig. 8).

Analisi: Presenza di Ag, Fe e Bi. Presenza di Sb con percentuali intorno all'1%.
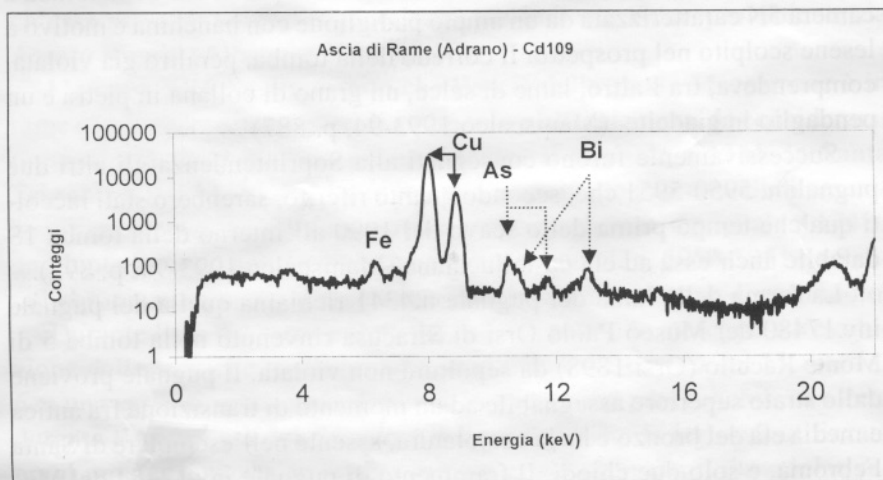
Fig. 9. Spettro XRF con sorgente ^{109}Cd. Inventario n. 4374, ascia Grotta Maccarrone (Adrano)
Fig. 9. XRF spectrum with ^{109}Cd source. Reference n.4374, axe from Grotta Maccarrone (Adrano).
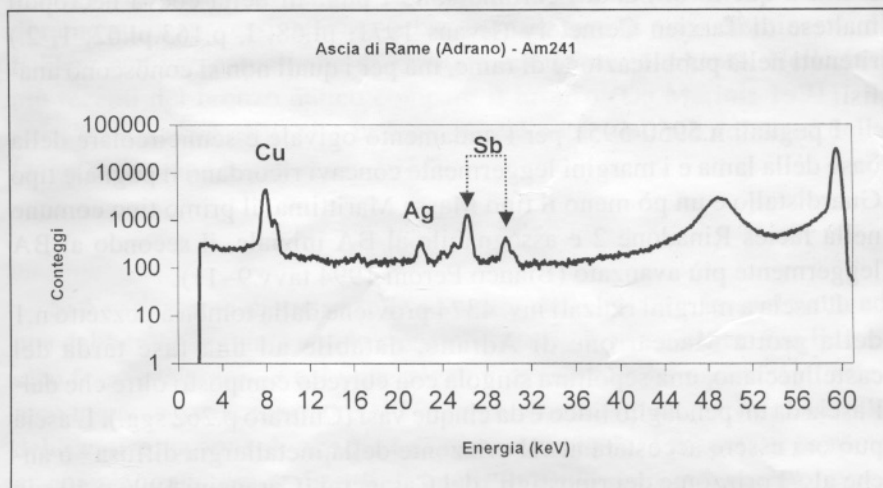
Fig. 10. Spettro XRF con sorgente ^{241}Am. Inventario n. 4374, ascia Grotta Maccarrone (Adrano)
Fig. 10. XRF spectrum with ^{241}Am source. Reference n.4374, axe from Grotta Maccarrone (Adrano).

Lunghezza cm.13,5; larghezza cm 4,5; spessore mm 20; peso gr 305 (fig. 8).

Analisi: Presenza di Ag, Fe e Bi. Presenza di Sb con percentuali intorno all'1%.
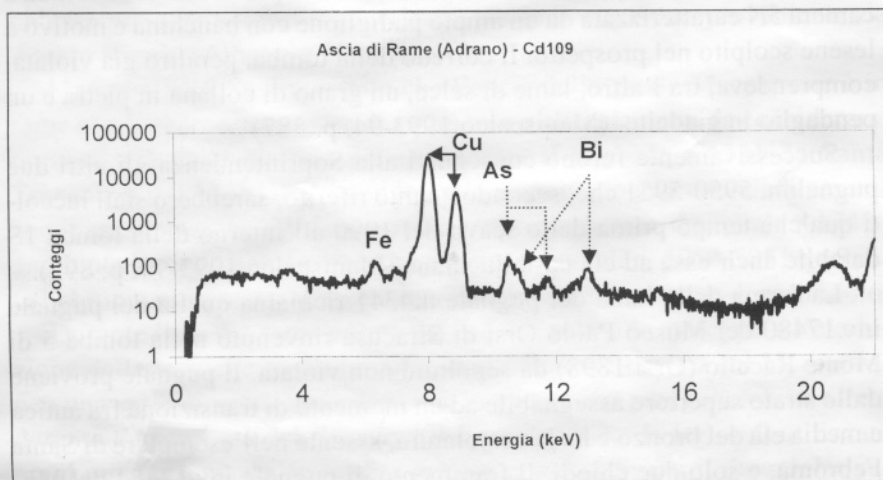
Fig. 9. Spettro XRF con sorgente ^{109}Cd. Inventario n. 4374, ascia Grotta Maccarrone (Adrano)
Fig. 9. XRF spectrum with ^{109}Cd source. Reference n.4374, axe from Grotta Maccarrone (Adrano).
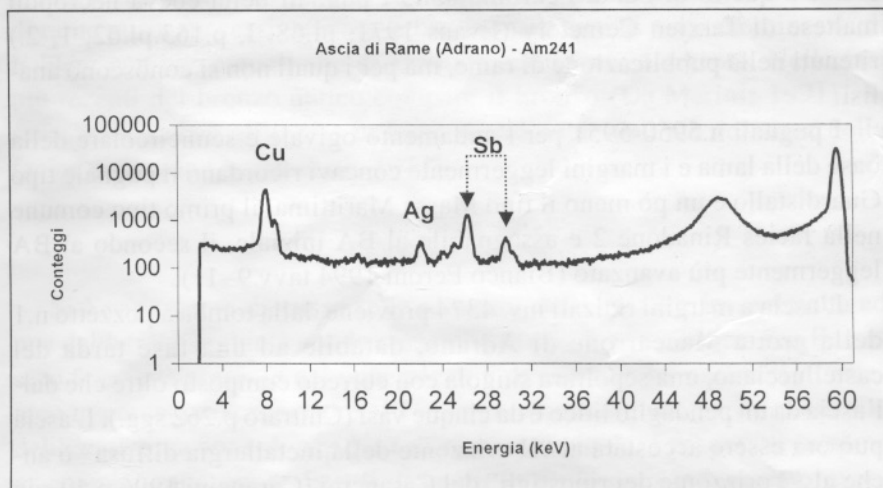
Fig. 10. Spettro XRF con sorgente ^{241}Am. Inventario n. 4374, ascia Grotta Maccarrone (Adrano)
Fig. 10. XRF spectrum with ^{241}Am source. Reference n.4374, axe from Grotta Maccarrone (Adrano).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I primi tre pugnali (campioni 1-3) sono riportabili tutti alla necropoli dell'età del bronzo antico indagata dalla Soprintendenza di Catania nel 1990 e nel 1995. Il pugnale n. 4341 fu ritrovato nello scavo della tomba a camera 5N caratterizzata da un ampio padiglione con banchina e motivo a lesene scolpito nel prospetto. Il corredo della tomba, peraltro già violata, comprendeva, tra l'altro, lame di selce, un grano di collana in pietra e un pendaglio in giadeite. (Maniscalco 1993-94, p. 887)

Successivamente furono consegnati alla Soprintendenza gli altri due pugnali n. 5950-5951 che, secondo quanto riferito, sarebbero stati raccolti qualche tempo prima dello scavo del 1990 all'interno della tomba 1S databile anch'essa ad età castellucciana (Maniscalco 1993-94, p. 892).

La forma della lama del pugnale n.4341 richiama quella del pugnale inv.17480 del Museo Paolo Orsi di Siracusa rinvenuto nella tomba 5 di Monte Racello (Orsi 1898) da sepoltura non violata. Il pugnale proviene dallo strato superiore assegnabile ad un momento di transizione fra antica e media età del bronzo e ha la costolatura, assente nell'esemplare di Santa Febronia, e solo due chiodi. Il frammento di pugnale inv.17454 del Museo Paolo Orsi di Siracusa fu rinvenuto nella tomba 4 di Monte Racello, con corredo vascolare assegnabile anche questo ad una transizione tra facies di Castelluccio e facies di Thapsos. Tipologicamente ancora più simili a quello di Santa Febronia sono i pugnali della coeva necropoli maltese di Tarxien Cemetery (Evans 1971, pl.68, I, p.163.pl.62, 1, 2.) ritenuti nella pubblicazione di rame, ma per i quali non si conoscono analisi.

I pugnali n.5950-5951 per l'andamento ogivale e semicircolare della base della lama e i margini leggermente concavi ricordano il pugnale tipo Guardistallo e un pò meno il tipo Massa Marittima, il primo tipo comune nella facies Rinadone 2 e assegnabile al BA iniziale, il secondo al BA leggermente più avanzato (Bianco Peroni 1994 tavv.9 -11).

L'ascia a margini rialzati inv. 4374 proviene dalla tomba a pozzetto n.1 della grotta Maccarrone di Adrano, databile ad una fase tarda del castelluciano, una sepoltura singola con corredo composto oltre che dall'ascia da un pendaglio litico e da cinque vasi (Cultraro p.262 sgg.). L'ascia può ora essere accostata al "II orizzonte della metallurgia diffusa" o anche al "I orizzonte dei ripostigli" del Carancini (Carancini 1996 p.40 sgg fig.4) e appare pertanto un oggetto alquanto più antico dell'epoca della sua deposizione funeraria.

All'ascia della grotta Maccarrone sono tipologicamente paragonabili un esemplare conservato al Museo Pigorini proveniente dai dintorni di Catania, da contesto non accertabile, risultata ad analisi composta in rame con percentuali bassissime di arsenico e maggiori di antimonio (Barker e Slater 1971, fig.8a), e un'altra ascia conservata al Museo di Siracusa, anch'essa priva di contesto, genericamente indicata come proveniente da Assoro (Enna) (Albanese 1993 cat.18).

L'analisi XRF ha dimostrato che l'ascia della grotta Maccarrone è in rame con leggerissime tracce di antimonio e altri elementi da considerarsi presenti già nella materia prima. Mentre il pugnale n.4341 da Santa Febronia e il n.17454 da Monte Racello presentano percentuali di arsenico in concentrazione simile e quantità piuttosto elevate, il pugnale n.17480 da Monte Racello non ne presenta affatto. I pugnali n. 5950-5951 da Santa Febronia presentano invece entrambi elevate percentuali di antimonio.

Durante l'età del rame e l'età del bronzo antico lo sviluppo e l'evoluzione delle tecniche metallurgiche producono nel bacino del Mediterraneo una serie di sperimentazioni che in parte sono paragonabili. A Creta durante l'Antica età del Bronzo e il Bronzo Medio la lega più utilizzata era il rame arsenicale, in misura minore erano utilizzati il rame relativamente puro e il bronzo arsenicale, mentre non si usava quasi affatto il bronzo, che diventa comune solo durante la tarda età del bronzo (Mangou e Ioannou 1998). Nell'Italia settentrionale, regione per la quale si dispone di una certa quantità di dati, all'inizio dell'età del bronzo i manufatti sono di rame puro, successivamente si hanno manufatti di rame da minerali di Fahlerz con percentuali alte di arsenico, antimonio e argento. Nelle fasi più recenti del bronzo antico compare il bronzo (De Marinis 1991). Il rame arsenicale è utilizzato in Italia meridionale nell'età del rame nella facies di Gaudo (Avery *et al.*, 1973).

CONCLUSIONI

Si è variamente discusso se la presenza dell'arsenico fosse dovuta ad una deliberata aggiunta con la creazione di una lega metallica o se l'arsenico fosse già presente nel minerale di provenienza. La presenza di arsenico in percentuale superiore al 1% sembra comunque essere dovuta alla deliberata creazione di una lega di rame arsenicale. I manufatti in rame arsenicale erano più resistenti di quelli in rame puro e dovevano avere una brillantezza argentea probabilmente particolarmente gradita e ricercata. Appare pertanto molto significativa la percentuale piuttosto elevata

di arsenico riscontrata nel pugnale 4341 da Santa Febronia e nel frammento da Monte Racello. Oggetti con percentuali come l'8% sono considerati particolarmente robusti (Mangou e Ioannou 1997 p. 95).

Analisi condotte su asce, alabarde e pugnali della facies di Remedello hanno inoltre permesso di vedere che, mentre per le asce veniva utilizzato rame quasi puro o con minime percentuali di arsenico inferiori all'1% e quindi già presenti nella fonte di approvvigionamento, per i pugnali e le alabarde veniva invece utilizzato rame arsenicale con percentuali intorno a 4% di arsenico. E' evidente pertanto che questa distinzione dimostra la volontà di utilizzare diversi materiali per diverse categorie di oggetti, scelta che può riflettere una differenza tra gli oggetti utilitari (asce) e gli oggetti di prestigio (pugnali) (De Marinis 1992, Pearce 1998).

Anche per la Sicilia, nonostante il numero ridotto di analisi finora effettuate, le indagini documentate da questo studio permettono di intravedere la stessa distinzione tra asce in rame puro, o con percentuali minime di arsenico, e pugnali in rame arsenicale riscontrata per Remedello. Questa distinzione non è invece avvertibile in Egeo e a Creta.

Ringraziamenti

Si ringrazia il dott. Francesco Paolo Romano per le stimolanti discussioni e per l'importante contributo dato nelle misure XRF. Si ringraziano inoltre la dott.ssa Maria Grazia Branciforte, direttore della Sezione Archeologica della Soprintendenza di Catania per avere consentito di effettuare analisi non distruttive dei reperti inv. 4341, 5950, 5951 e 4374 e il dott. Giuseppe Vorza, all'epoca direttore del Museo Archeologico P. Orsi per avere consentito le analisi dei reperti inv. 17480 e 17454. Si ringraziano infine le dott.sse Gioconda La Magna della Soprintendenza di Catania e Annalisa Curcio del museo P. Orsi per aver agevolato in ogni modo tali operazioni.

BIBLIOGRAFIA

ALBANESE PROCELLI R.M. 1993 - *Ripostigli di bronzi della Sicilia nel Museo Archeologico di Siracusa.* Palermo.

AVERY D.H., GROSSMAN V.V., EATON E.R. - In R.R. Holloway, Buccino, *the Eneolithic Necropolis of S. Antonio and others Prehistoric Discoveries made in 1968 and 1969 by Brown University* (Rome, 1973), pp.113-114.

BARKER G., SLATER E. 1971 - *The First Metallurgy in Italy in the Light of the*

Metal Analyses from the Pigorini Museum. Bull. Paletn. It, 80, pp.183-212.

Bianco Peroni V. 1994 - *I pugnali nell'Italia continentale.* Stuttgart.

Carancini G.L. 1991/1992 - *L'Italia centro meridionale*, in Rassegna di Archeologia, 10, pp.235-254.

Carancini G.L. 1996 - *La Metallurgia dell'Antica Età del Bronzo.* In Atti del convegno "l'Antica Età del Bronzo in Italia", Firenze, pp.33-56.

Cesareo R. 1988 - *Photon Induced X-Ray emission.* In "Nuclear Analitical Techniques in Medicine". Ed. Elsevier, Amsterdam.

Cultraro M. 1989 - *Il castellucciano etneo nel quadro dei rapporti tra Sicilia, penisola italiana ed egeo nei secc.XVI e XV a.C.* in Sileno, pp.259-282.

De Marinis R., P. Frontini 1991/1992 - *Articolazioni cronologiche e culturali ed evoluzione delle tecniche nella produzione metallurgica durante la media età del bronzo nell'Italia settentrionale.* In Rassegna di Archeologia, 10, pp.209-216.

Evans J.D. 1971 - *The Prehistoric Antiquities of the Maltese Islands*, London.

Giardino C. 1995 - *Il Mediterraneo Occidentale fra il XIV ed il VIII secolo a.C. Cerchie minerarie e metallurgiche*, BAR Int. Series 612.

Mangou H., Ioannou P. 1997 - *On the chemical composition of prehistoric greek copper-based artefacts from the Aegean Region.* B.S.A., 92, pp. 59-72.

Mangou H., Ioannou P. 1998 - *On the chemical composition of prehistoric greek copper-based artefacts from Crete.* B.S.A., 93, pp. 91-102.

Maniscalco L. 1993-1994 - *La necropoli delle Coste di S.Febronia presso Palagonia*, in Kokalos XXXIX-XL, tomo II, 1, pp. 881-900.

Orsi P. 1898 - *Miniere di selce e sepolcri eneolitici a M.Tabuto e a M.Racello presso Comiso*, in Bull. Paletn. It., XXIV, pp.165-206.

Pappalardo G., Di Pietro A., Musumarra A., Pappalardo L. 1994 - *Un Sistema di spettrometria XRF portatile: Applicazioni nel settore dei beni monumentali.* Bollettino dell'Accademia Gioenia, Catania. Vol. 27 n. 346 pp. 329-340.

Pappalardo G., Di Pietro A., Musumarra A., Pappalardo L. 1995 - *Un Sistema di spettrometria XRF portatile: Applicazioni nelle analisi delle ossidiane.* Atti della V conferenza scientifica triennale del CRRNSM, Accademia Peloritana dei Pericolanti, Messina. Volume LXXII pp.667-673.

Pearce M. 1998 - *Recostructing prehistoric metallurgical knowledge: the northern Italian Copper and Bronze Ages.* In European Journal of Archaeology, 1, 1, pp. 51-70.